## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-175923

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
A 6 1 K	6/083	5 1 0	•	A 6 1 K	6/083	510	
	6/00				6/00	Z	
	6/08				6/08	Н	

## 審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 4 頁)

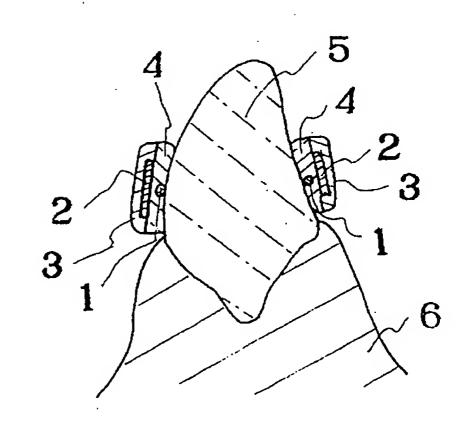
		<del></del>	
(21)出願番号	特顯平7-352317	(71)出願人	000126757
	•		株式会社アドバンス
(22)出顧日	平成7年(1995)12月28日		東京都中央区日本橋小舟町5番7号
		(72)発明者	本多一伸行
			神奈川県相模原市宮下本町2丁目18番地15
			号

## (54) 【発明の名称】 歯科用被覆材

## (57)【要約】

[目的] 光の照射をうけることにより酸化力を有する光触媒物質を、歯牙へ接触する様に配置ないし被覆することにより、う蝕や歯周疾患の原因である歯垢を分解させ、これら疾患の予防をする。

【構成】歯牙に塗布する等して被覆する光触媒物質含有の液状物被覆材として、光触媒物質である二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を平均粒径2μm以下、好ましくは0.1μm以下の粉末状で30重量%以上、接着物質のシアノアクリレートを20~65重量%、その他溶剤や香料等、場合により燐光物質等の発光物質を溶解、混合して得られる。また、歯列に光触媒物質を配置する方法として、図1のように、光触媒部材(1)、発光部材(2)、遮光部材(3)、透光性部材(4)を組み合わせた帯状体が示される。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】すくなくとも歯牙と接触する部分が光触媒物質である歯科用被覆材。

【請求項2】前記光触媒物質は透光性物質および/または発光物質との組み合わせであることを特徴とする請求項1 に記載の歯科用被覆材。

【請求項3】前記光触媒物質は接着物質との混合物である請求項1ないし請求項2 に記載の歯科用被覆材。

【請求項4】前記光触媒物質は歯牙を被覆する為の被覆帯に配されていることを特徴とする請求項1ないし請求 10項2に記載の歯科用被覆材。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、歯牙を被覆する為の歯科 用被覆材に関する。

### [0002]

【従来の技術】細菌塊である歯垢の蓄積は、歯肉炎、歯 周炎等の歯周疾患やう蝕の発生原因であることから、歯 垢を完全に除去し、常に口腔清掃状態を良好にすること で、歯周疾患、う蝕を予防することができる。常に口腔 20 清掃状態を良好にする為には、ブラッシングによる方法 が一般的であるが、口腔内は複雑な為、良好な状態を形 成する為には、ブラッシングも時間と労力をかけて行う 必要があった。

#### [0003]

【課題を解決するための手段】上記に鑑み本発明は、光\* 実施例 1

> メチルα - シアノアクリレート ポリメチルメタクリレート 二酸化チタン スペアミント油 フタール酸ブチル 酢酸エチル

製法は、上記配合量に従い、まず、酢酸エチルにポリメ チルメタクリレートを入れ、塩化カルシウム管を取り付 けた還流装置で加熱しながら溶かし込む。次に、フター ル酸ブチルと酸化チタンおよびスペアミント油を入れ、 液が均一になるまで攪拌し、最後にシアノアクリレート を混合することで、この液状物被覆材はつくられる。シ アノアクリレートは、耐水性、剥離抵抗性、接着性が高 40 く皮膜材として好ましく、その配合量は、合計量の20 ~65%程度が好ましい。シアノアクリレートの配合量 は、多ければ、歯牙から剥離するまでの時間を長くでき . るが、少なくとも1晩、歯牙に接着できる程度の配合量 であればよい。又、好ましい溶剤の例としては、アセト ン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、酢酸 エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、セルソ ルブ等があげられる。その他、スペアミント油、ムス ク、アニス油、バニリン等の芳香剤、ヒマシ油、フター※ 実施例2

\* 触媒物質が微量光の照射による酸化力により歯垢中の有 機酸の分解、殺菌性を発生させることを知見し、労力を 要することなく確実な歯周疾患やう蝕の予防が可能とし たのである。光触媒物質によるう蝕予防については、刊 行物 (Kinji Onoda et al, 1108-1109 Denki Kagaku 5 6,No,12 1988) に記載されている。本発明における光触 媒物質とは、例えば酸化チタン、二酸化チタン、けい 素、酸化ニッケル、二酸化ジルコニウム等、光照射によ る触媒反応を生じさせるものであれば特に限定されな い。本発明は、少なくとも歯牙と光触媒物質とが接触し ていればよいが、具体的には、光触媒物質を粉末状と し、ゴム系高分子樹脂、合成樹脂と混和した液状物であ り、使用時、とれを塗布、噴霧、吹き付け等して歯牙表 面に被覆する。或は、予め歯形を形成し歯牙と接触する 部分に光触媒物質を配置した硬化物を形成し、使用時、 これを歯列に適合させる。この場合、硬化物は、透光性 を有する物或は発光性、発光機能を有することが好まし い。光触媒物質(二酸化チタン等)が、柴外光や可視光 等の照射による触媒能を有することから、入光の少ない 口腔内において、これら機能を付与することは、非常に 効果的な手段となる。

[0004]

【実施例】光触媒物質を粉末状とし、ゴム系高分子樹脂、合成樹脂と混和した液状物とした被覆材の具体的例を以下に示す。

## 配合量(重量%)

2 4

-

5. 6

6 22.4

※ル酸ブチル、フタール酸ジオクチル等の可塑剤、を添加せしめることができる。光触媒物質の配合量は、光触媒物質が少なくとも歯牙と接触する程度の配合量が示されるが、より具体的には、30重量%以上が例示される。又、光触媒物質粉末の大きさ(粒径)としては、触媒反応の効率や装用感の点から微粉末であることが好ましいため、平均粒径2μm以下、好ましくは平均粒径0.1μm以下が良い。尚、酸化チタン等は、顔料等として使用されているため、歯牙の色として不都合な場合があることから、更に異なる顔料の添加も可能である。尚、コーティング剤としての組成は、特公昭41-11000号、特公昭45-27225号公報を参照することができる。また、上記液状物被覆材に発光物質を配合した実施例を示す。

[0005]

配合量(重量%)

メチルαーシアノアクリレート 24 ポリメチルメタクリレート 1 2 3 0 二酸化チタン 5 ZnS:Cu 5. 6 スペアミント油 6 フタール酸ブチル 17.4 酢酸エチル

製法は、上記実施例1と同様に行う。ただし、ZnS: Cuは、酸化チタンによく混合してから溶液に入れる。 .: Mn等が例示される。ZnS: Cuは、ZnSを主 体とした結晶格子にCuイオンが微量混入した燐光物質 で、夜光塗料等に用いられている。これらを配合すると とにより、予め光をあてておけば、暗所において最低で も30分間以上にわたり発光するので、その間、光触媒 物質の触媒反応が持続する。

## 【0006】実施例3

更にその他の実施例について図1、図2を参照して説明 する。図1、図2は、歯列に対し装着可能な帯状体を示 すものであり、内側の形が、歯列外形と同一乃至類似す 20 ることが好ましい。内部構造は、図2で示す様に、内側 に光触媒部材(1)、中間に発光部材(2)外側に遮光 部材(3)の三層構造を有する。光触媒部材(1)は、 上述した二酸化チタン、酸化チタン等をワイヤー状に構 成したものであり、その周囲にメタクリル樹脂やポリカ ーボネイト等よりなる透光性部材(4)を配したもので ある。尚、図では、透光性部材(4)が歯牙表面と密着 した状態が示されているが、密着するのではなく、光触 媒反応を歯牙のより広い範囲に与えるために、多少の間 隙を設けた構造とすることが好ましい。発光部材(2) としては、上記ZnS:Cu、ZnSiO、:MnやC aS:Bi等が例示され、特に限定されないが、生体に 対し無害であるものが好ましい。尚、ある程度有害であ っても、密閉された状態で外部へ表出しない状態であれ ば特に採用しない理由はない。ことで、反応性の点で液 状物被覆材に使用できなかったCaS:Biを用いるC とにより、およそ1.0時間以上の発光が可能である。遮 光部材(3)は、発光部材(2)の発光を外部へ洩れな米

\*いように、発光部材(2)の表面を被覆するもの程度の ものである。その素材は特に限定されないが、例えば生 配合する発光物質としては、ZnS:CuやZnSiO 10 体適合性を有する金属叉はセラミックス等、レジン、上 記透光性部材を着色したものが例示される。本実施例 は、歯の両面を帯状体で挟むように配置されるものであ り、好ましくは、歯垢の溜り易い部分に、光触媒部材 (1)が接触するような形態を示すものである。図2 は、本実施例を歯列に適応させた場合の略図である。歯 列及び歯牙の形状、構造は個人によって異なることか ら、図で示す被覆帯の形成は、個人によって作成される ことが好ましい。その製法は、光触媒物質を添加した透 光性を有する練和状の硬化性組成物により歯牙の外側の 形状を型どりし、更に外郭に発光性組成物を配するもの である。この硬化性組成物は、時間の経過により硬化す るものであるが、紫外線等その他の光線により硬化する 物、例えば光重合物質を使用してもよい。

### [0007]

【発明の効果】以上詳述のどとく本発明は、光触媒物質 を歯牙に接触する構成を採ることにより、う蝕予防を最 大限に発揮できるなどの効果を有する。

#### [0008]

#### 【図面の簡単な説明】

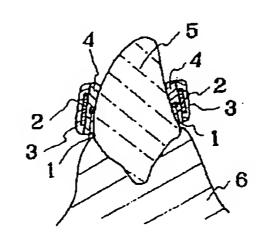
【図1】本発明の一実施例の構成を示す図。

【図2】本発明の一実施例の構成を示す図。

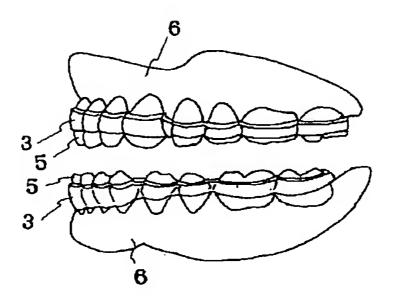
### 【符号の説明】

1	光触媒部材
2	発光部材
3	遮光部材
4 .	透光性部材
5	歯牙
6	歯肉

【図1】



[図2]



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

09-175923

(43) Date of publication of application: 08.07.1997

(51) Int. CI.

A61K 6/083 A61K 6/00

A61K 6/08

(21) Application number: 07-352317

(71) Applicant : ADVANCE CO LTD

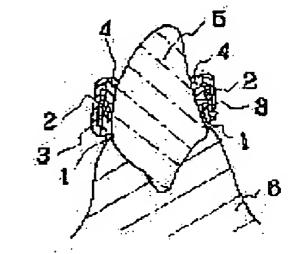
(22) Date of filing: 28.12.1995 (72) Inventor: HONDA NOBUYUKI

# (54) DENTAL COVERING MATERIAL

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dental covering material capable of decomposing bacterial plaques causing dental caries and periodontal diseases to prevent these diseases by disposing or coating a photocatalyst substance exhibiting an oxidizing ability by the irradiation of light so as to come into contact with teeth.

SOLUTION: A photocatalyst substance-containing liquid covering material for covering teeth by a coating method, etc., is obtained by dissolving and mixing ≥ 30wt.% of powdery titanium dioxide (TiO2) having an average particle diameter of  $\leq 2\mu m$ , preferably  $\leq 0.1\mu m$ , as a photocatalyst substance, 20-65wt. % of a cyanoacrylate as an adhesive substance, a solvent, a perfume, etc., and, if necessary, a luminous substance such as a phosphorescent substance. A method for disposing the photocatalyst substance on a tooth row includes a method using a belt-like member comprising the combination of a photocatalyst member 1, a luminous member 2, a light-shielding member 3 and a light-transmitting member 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

09-175928

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

# CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Covering material for dentistries whose portion which contacts a tooth at least is the photocatalyst matter.

[Claim 2] The aforementioned photocatalyst matter is covering material for dentistries according to claim 1 characterized by being combination with the translucency matter and/or a photogene.

[Claim 3] The aforementioned photocatalyst matter is the claim 1 which is mixture with the adhesion matter, or covering material for dentistries according to claim 2. [Claim 4] The aforementioned photocatalyst matter is the claim 1 characterized by being allotted to the covering band for covering a tooth, or covering material for dentistries according to claim 2.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

# DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the covering material for dentistries for covering a tooth.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since accumulation of the dental plaque which is a bacteria lump is the cause of generating of periodontal diseases, such as gingivitis and periodontitis, or a caries, it can remove a dental plaque completely and can prevent a periodontal disease and a caries by always making a mouth-cleansing state good. Although the method by brushing was common in order to always make a mouth-cleansing state good, since it is complicated, in order to form a good state, brushing also needed to perform the inside of the oral cavity, having also applied time and the effort. [0003]

[Means for Solving the Problem] In view of the above, this invention enabled prevention of a positive periodontal disease or a caries, without the photocatalyst matter's having carried out the knowledge of generating decomposition of the organic acid in a dental plaque, and sterilization nature by the oxidizing power by irradiation of minute amount light, and requiring an effort. The caries prevention by the photocatalyst matter is indicated by the publication (Kinji Onoda et al, 1108-1109 Denki Kagaku 56, No, 12 1988). The photocatalyst matter in this invention will not be limited especially if titanium oxide, a titanium dioxide, a silicon, nickel oxide, a zirconium dioxide, etc. produce the catalytic reaction by optical irradiation. Although a tooth and the photocatalyst matter should just touch at least, specifically, this invention makes the photocatalyst matter powdered, it is the liquefied object with which it mixed with a rubber system macromolecule resin and synthetic resin, and at the time of use, carries out application, spraying, blasting, etc. and covers this on a tooth front face. Or the hardened material which has arranged the photocatalyst matter into the portion which forms tooth form beforehand and contacts a tooth is formed, and this is fitted to a row of teeth at the time of use. In this case, as for a hardened material, it is desirable to have the object which has a translucency or a luminescence, and a luminescence function. It becomes a very effective means that it gives these functions in the oral cavity with little ON light since photocatalyst matter (titanium dioxide etc.) has the catalyst ability by irradiation of \*\*\*\*\*, the light, etc. [0004]

[Example] The photocatalyst matter is made powdered and the concrete example of the covering material used as the liquefied object with which it mixed with a rubber system macromolecule resin and synthetic resin is shown below.

Example 1 Loadings (% of the weight)

A methyl alpha cyanoacrylate 24 A polymethylmethacrylate 12 A titanium dioxide 30 A spearmint oil 5.6 Phthalic-acid butyl 6 Ethyl acetate According to the above-mentioned loadings, first, 22.4 processes put a polymethylmethacrylate into ethyl acetate, and they melt it, heating with the reflux equipment furnished with the calcium chloride pipe. Next, phthalic-acid butyl, titanium oxide, and a spearmint oil are put in, it stirs until liquid becomes uniform, and this liquefied object covering material is built with finally mixing cyanoacrylate. Water resistance, ablation resistance, and the adhesive property of cyanoacrylate are highly desirable as coat material, and about 20 - 65% of the total quantity of the loadings is desirable. If there are many loadings of cyanoacrylate, although they can lengthen time until it exfoliates from a tooth, they should just be the loadings of the grade which can be pasted up on at least 1 evening and a tooth. Moreover, as an example of a desirable solvent, an acetone, a methyl ethyl ketone, diacetone alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, an ethyl lactate, a Cellosolve, etc. are raised. In addition, plasticizers, such as aromatics, such as a spearmint oil, musk, aniseed oil, and a vanillin, castor oil, phthalic-acid butyl, and a dioctyl phthalate, can be made to add. Although the loadings of the grade to which the photocatalyst matter contacts a tooth at least are shown, more specifically, as for the loadings of the photocatalyst matter, 30 % of the weight or more is illustrated. Moreover, since it is desirable as a size (particle size) of photocatalyst matter powder that it is an impalpable powder from the efficiency of catalytic reaction or the point of a feeling of wearing, 0.1 micrometers or less of mean particle diameters are [ 2 micrometers or less of mean particle diameters] preferably good. In addition, since titanium oxide etc. is used as a pigment etc., addition of a pigment which is further different from it being inconvenient as a color of a tooth is also possible for it. In addition, refer to JP,41-11000, B and JP, 45-27225, B for the composition as a coating agent. Moreover, the example which blended the photogene with the above-mentioned liquefied object covering material is shown.

[0005]

Example 2 Loadings (% of the weight)

A methyl alpha cyanoacrylate 24 A polymethylmethacrylate 12 A titanium dioxide 30 ZnS:Cu 5 Spearmint oil 5.6 Phthalic-acid butyl 6 Ethyl acetate 17.4 processes are performed like the above-mentioned example 1. However, ZnS:Cu is put into a solution, after often mixing to titanium oxide. ZnS:Cu, ZnSiO4:Mn, etc. are illustrated as a photogene to blend. ZnS:Cu is the phosphor in which Cu ion carried out minute amount mixing, and is used for the crystal lattice which made ZnS the subject at the luminous paint etc. If light is beforehand hit by blending these, since the minimum will also emit light over the above for 30 minutes in a dark place, the catalytic reaction of the photocatalyst matter continues in the meantime.

[0006] An example 3 and also other examples are explained with reference to <u>drawing 1</u> and drawing 2. that drawing 1 and drawing 2 indicate the band form with which it can equip to be to a row of teeth -- it is -- an inside form -- a row of teeth -- it is desirable that it is the same as that of an appearance or similar As drawing 2 shows a internal structure, it has a photocatalyst member (1) inside and has three layer structures of a shading member (3) in the middle on the light-emitting part material (2) outside. A photocatalyst member (1) constitutes a titanium dioxide, titanium oxide, etc. which were mentioned above in the shape of a wire, and allots the translucency member (4) which becomes the circumference from methacrylic resin, a polycarbonate, etc. In addition, although the state where the translucency member (4) stuck with the tooth front face is shown drawing, it is desirable not to stick, but to make a photocatalysis into the structure which prepared some gaps, in order [ of a tooth ] to give more the latus range. Although above-mentioned ZnS:Cu, ZnSiO4:Mn, CaS:Bi, etc. are illustrated and it is not especially limited as light-emitting part material (2), a harmless thing is desirable to a living body. In addition, there is especially no reason that will not be adopted if it is in the state which is not expressed to the exterior in the state where it was sealed even if detrimental to some extent. Luminescence of about 10 hours or more is possible by using CaS:Bi which has not been used for liquefied object covering material in respect of reactivity here. A shading member (3) is a thing about [ which covers the front face of

light-emitting part material (2) ] a thing, as luminescence of light-emitting part material (2) is not leaked to the exterior. Although especially the material is not limited, what \*\*\*\*\* which has biocompatibility, for example colored resin, such as ceramics, and the above-mentioned translucency member is illustrated. this example is arranged so that dental both sides may be inserted by the band form, and it shows a gestalt to which a photocatalyst member (1) contacts preferably the portion on which a dental plaque tends to collect. Drawing 2 is the schematic drawing at the time of fitting this example to a row of teeth. Since the configuration of a row of teeth and a tooth and structure change with individuals, as for formation of the covering band shown in drawing, being created by the individual is desirable. The process \*\*\*\*\* the configuration of the outside of a tooth with the hardenability constituent of the shape of malaxation which has the translucency which added the photocatalyst matter, and arranges a luminescent constituent on an outline further. Although this hardenability constituent is hardened by the passage of time, the object hardened with other beams of light, such as ultraviolet rays, for example, the photopolymerization matter, may be used for it. [0007]

[Effect of the Invention] this invention has the effect of being able to demonstrate caries prevention to the maximum extent like a detailed explanation above by taking the composition which contacts a tooth in the photocatalyst matter. [0008]

[Translation done.]